

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 5 月 6 日 (06.05.2004)

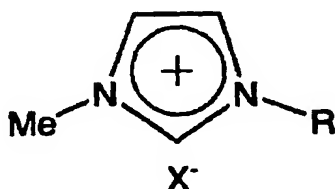
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/037720 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C01B 31/02 江東区 青海 2-7 9 東京国際交流館 C-9 1 0 Tokyo (JP). 小川 敦子 (OGAWA, Atsuko) [JP/JP]; 〒221-0013 神奈川県 横浜市 神奈川区 新子安 2-8-2 9-2 0 2 Kanagawa (JP). 相田 卓三 (AIDA, Takuzo) [JP/JP]; 〒113-0021 東京都 文京区 本駒込 1-1 1-9-5 0 4 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013162
- (22) 国際出願日: 2003 年 10 月 15 日 (15.10.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 筒井 知 (TSUTSUI, Satoru); 〒812-0011 福岡県 福岡市 博多区 博多駅前 3-3 0-1 5 ライオンズマンション 博多 9 0 6 号 Fukuoka (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願 2002-307754 (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.  
2002 年 10 月 23 日 (23.10.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人科学技術振興機構 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県 川口市 本町四丁目 1 番 8 号 Saitama (JP). (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- (72) 発明者; および 添付公開書類:  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 福島 孝典 (FUKUSHIMA, Takanori) [JP/JP]; 〒135-0064 東京都 — 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COMPOSITION IN GEL FORM COMPRISING CARBON NANOTUBE AND IONIC LIQUID AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: カーボンナノチューブとイオン性液体とから成るゲル状組成物とその製造方法



EMIBF<sub>4</sub> : R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X = BF<sub>4</sub>  
 BMIBF<sub>4</sub> : R = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, X = BF<sub>4</sub>  
 HMIBF<sub>4</sub> : R = n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, X = BF<sub>4</sub>  
 BMIPF<sub>6</sub> : R = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, X = PF<sub>6</sub>  
 BMITf<sub>2</sub>N : R = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, X = (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N

(57) Abstract: A composition in the form of a gel comprising carbon nanotube and an ionic liquid; and a method for preparing the composition which comprises applying a shearing force to carbon nanotube in the presence of the ionic liquid, to subdivide the carbon nanotube, and optionally subjecting the resulting product to centrifugal separation. The composition in the form of a gel is excellent in formability and can be formed only by forming it into a predetermined shape by means of printing, coating, extrusion or injection in a fluidized state provided by applying a slight external force, followed by removing the ionic liquid with a solvent or an absorbing material. The composition allows the forming of a carbon nanotube with ease and without detriment to the characteristics thereof.

(57) 要約: カーボンナノチューブを、その特性を損なうことなく容易に加工することができる技術が開示されている。イオン性液体の存在下に、カーボンナノチューブをせん断力を加えて細分化し、その後、必要に応じて生成物を遠心分離に供することによって、カーボンナノチューブとイオン性液体とから成るゲル状組成物が製造される。このゲル状組成物は、加工性に優れ、単に外力を加えた流動状態で印刷、塗布、押出または射出等の手段で所定の形状を形成した後、溶媒や吸収材でイオン性液体を除去するだけでよい。

Best Available Copy

WO 2004/037720 A1

Rec'd PCT/PTO 07 DEC 2004

1

## 明 細 書

カーボンナノチューブとイオン性液体とから成るゲル状組成物とその製造方法技術分野

- 5 本発明は、分子ナノテクノロジーの技術分野に属し、特に、カーボンナノチューブ由来で加工性の優れた新規な材料に関する。

背景技術

- 10 カーボンナノチューブは、金属的な性質から半導体までの多様で優れた電気的特性を有し、また、大きな表面積や機械強度特性などから、電気電子材料から高性能樹脂補強材などに至る各種の分野において、次世代先端材料として注目が集まり、世界的な規模で実用化研究が進行中である。

- 15 しかし、カーボンナノチューブは、1本1本のチューブではなく、大きな束状で存在しており、加工性の悪いことが実用化の障害になっている。加工性の改良法としてカーボンナノチューブの表面を化学処理して分散性を改良する試みもされているが、その処理によりカーボンナノチューブの特性が損なわれる問題が指摘されている。

本発明の目的は、カーボンナノチューブを、その特性を損なうことなく容易に加工することができるような新しい技術を提供することにある。

20

発明の開示

本発明者は、上記の目的を達成するために検討を重ねた結果、イオン性液体を利用することによって、きわめて加工性の優れた組成物が得られることを発見し、本発明を導き出したものである。

- 25 かくして、本発明に従えば、カーボンナノチューブとイオン性液体とから成るゲル状組成物が提供される。

また、本発明は、このようなカーボンナノチューブとイオン性液体とから成るゲル状組成物を製造する方法であって、イオン性液体の存在下に、カーボンナノチューブをせん断力を加えて細分化する工程を含み、好ましくは、その細分化工程の生成物を遠心分離に供する工程を含む方法を提供する。

- 5      本発明に従えば、さらに、上記のカーボンナノチューブとイオン性液体とから成るゲル状組成物を加工する方法であって、当該ゲル状組成物に外力を加えた流動状態において、その組成物を印刷し、塗布し、押出し、または射出して、所定の形状を形成する工程、および前記イオン性液体を溶解し得る溶媒または吸収し得る吸収材に、前記形状を接触させてイオン性液体を除去する工程を含む方法も
- 10    提供される。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、本発明において用いられるのに好適なイオン性液体の例の化学構造式を示す。

- 15      第2図は、カーボンナノチューブとイオン性液体とから成る本発明のゲル状組成物の透過型顕微鏡（TEM）像（a）をゲル形成前のカーボンナノチューブのTEM像（b）と比較して示す。

第3図は、本発明のゲル状組成物について測定した電子吸収スペクトル（a）とラマンスペクトル（b）を例示する。

- 20      第4図は、本発明のゲル状組成物について測定した動的粘弾性の測定結果を例示する。

第5図は、本発明のゲル状組成物について行なった示差走査熱量計（DSC）分析およびX線回折（XRD）測定の結果を例示する。

- 25      第6図は、比較のためにイオン性液体のみについて行なったDSC分析およびXRD測定の結果を示す。

### 発明を実施するための最良の形態

本発明は、物理的操作のみで加工性のきわめて優れているカーボンナノチューブ含有材料（組成物）の調製を可能にした特異な技術を提供するものであり、1. カーボンナノチューブと、2. イオン性液体とを、3. せん（剪）断力下に細分  
5 化する、という3要素が必須であり、そのうちの1要素が欠けても本発明のゲル状組成物を得ることはできない。

すなわち、（1）カーボンナノチューブとイオン性液体をせん断力を加えることなく、単に攪拌混合するだけではゲル状組成物は生成しない。（2）また、同じ炭素系材料でも、カーボンナノチューブではなく、グラファイト、C<sub>60</sub>、活性炭など  
10 ではゲル状組成物は生成しない。（3）さらに、通常の有機溶媒やイオン性液体の前駆体を用いてカーボンナノチューブをせん断力下に細分化してもゲル状組成物は得られない（後述の比較例参照）。

このようにして、本発明に従い、カーボンナノチューブとイオン性液体とから成るゲル状組成物を製造するには、先ず、イオン性液体の存在下にカーボンナノ  
15 チューブをせん断力を加えながら細分化する。

この細分化工程において、せん断力を付与する手段は特に限定されるものではなく、例えば、実験室におけるような小規模の製造の場合は手動または自動の乳鉢ですり潰すことによってもよく、また、多量の製造を目的とする場合には、ボールミル、ローラーミル、振動ミルなどの高せん断力を付与することができる湿  
20 式粉碎装置を使用することができる。さらに、ニーダータイプの混練機も使用可能である。細分化に要する時間も特に限定されるものではなく、用途に応じて必要な細分化に応じて適宜変更できるが、一般的には5分間～1時間程度である。

以上のような工程により、黒色のペースト状生成物が得られる。この黒色ペースト状生成物は、そのまま本発明に従う組成物として使用することもできるが、  
25 一般的には、遠心分離に供されることが好ましい。すなわち、この遠心分離工程により、ゲル状組成物の形成に関与しない余剰のイオン性液体が除去される。

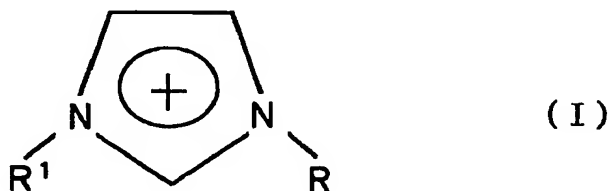
カーボンナノチューブとイオン性液体とから成る本発明のゲル状組成物の生成メカニズムや構造については未だ不明の点もあるが、各種の分析結果から大略次のように理解される（後述の実施例参照）。

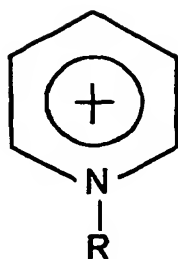
（１）せん断力下における細分化処理は、カーボンナノチューブの化学的変性を引き起こすことはなく、カーボンナノチューブの相互のからみ合いを減少させて、その束を細くする物理的形狀変化をもたらす。

（２）ゲルの形成は、カーボンナノチューブのからみ合いに因るものではなく、からみ合いの減少したカーボンナノチューブの表面に「カチオン- $\pi$ 」相互作用により結合したイオン性液体の分子がイオン結合を介してカーボンナノチューブの束どうしを結びつけることにより、形成される架橋構造（三次元網目構造）に起因するものと推測される。

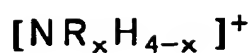
本発明において用いられるイオン性液体（ionic liquid）とは、よく知られているように、常温溶融塩または単に溶融塩などとも称されるものであり、常温（室温）を含む幅広い温度域で溶融状態を呈する塩である。

本発明においては、従来より知られた各種のイオン性液体を使用することができるが、常温（室温）または可及的に常温に近い温度において液体を呈し安定なものが好ましい。本発明において用いられるのに好適なイオン性液体としては、下記の一般式（I）～（IV）で表わされるカチオン（好ましくは、第４級アンモニウムイオン）と、陰イオン（ $X^-$ ）より成るものを例示することができる。

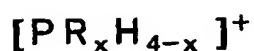




(II)



(III)



(IV)

5

上記の式 (I) ~ (IV) において、Rは炭素数 10 以下のアルキル基またはエーテル結合を含み炭素と酸素の合計数が 10 以下のアルキル基を表わし、式 (I) において R<sup>1</sup> は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基または水素原子を表わし、特に炭素数 10 1 のメチル基が好ましい。式 (I) において、R と R<sup>1</sup> は同一ではないことが好ましい。式 (III) および (IV) において、Xは1から4の整数である。

陰イオン (X<sup>-</sup>) としては、テトラフルオロホウ酸、ヘキサフルオロリン酸、ビス (トリフロロメチルスルホニル) イミド酸、過塩素酸、トリス (トリフロロメチルスルホニル) 炭素酸、トリフロロメタンスルホン酸、ジシアンアミド、トリフロロ酢酸又は有機カルボン酸またはハロゲンのイオンより選ばれた少なくとも 15 1種が例示できる。

本発明が適用されるカーボンナノチューブは、よく知られているように、グラフェンシートが筒形に巻いた形状から成る炭素系材料であり、その周壁の構成数から単層ナノチューブ (SWCNT) と多層ナノチューブ (MWCNT) とに大 20 別され、また、グラフェンシートの構造の違いからカイラル (らせん) 型、ジグ

ザグ型、およびアームチェア型に分けられるなど各種のものが知られている。本発明は、このような所謂カーボンナノチューブと称されるものであれば、いずれのタイプのカーボンナノチューブにも適用することができるが、一般的には、アスペクト比が大きい（すなわち、細くて長い）単層ナノチューブがゲルを形成し易く、したがって、本発明はSWCNTからゲル状組成物を得るのに特に適している。実用に供されるカーボンナノチューブの好適な例として、一酸化炭素を原料とし比較的量産が可能なHiPco（Carbon Nanotechnologies社から入手できる）が挙げられるが、勿論、これに限定されるものではない。

カーボンナノチューブとイオン性液体の比率は、簡単な試験により知ることができ、細分化工程後、遠心分離に供したときに黒色のペースト状生成物（カーボンナノチューブ＋イオン性液体）から透明なイオン性液体が分離されるような充分量のイオン性液体をカーボンナノチューブに対して用いる。カーボンナノチューブとイオン性液体の種類にもよるが、一般的には、重量比で、カーボンナノチューブに対して100倍以上のイオン性液体を使用する。

また、カーボンナノチューブの純度が悪くなる程、ゲル形成能が低下するので、使用するカーボンナノチューブは合成時の触媒残存物のような不純物が可及的に少ないものが好ましい。一般的には、純度70%程度以上のカーボンナノチューブを用いるとゲル形成が効率的に行なわれるので好ましいが、カーボンナノチューブの純度は用途に応じて高純度のものから比較的低い純度のものまで適宜選択することができる。

本発明のゲル状組成物は、カーボンナノチューブが微細に分散した状態から成る稀有の材料であり、そして、非揮発性で不燃性であり、熱的安定性が高いというイオン性液体に由来する特徴も有する。

カーボンナノチューブとイオン性液体とから成る本発明のゲル状組成物の更なる特筆すべき性質は、そのままでは形態保持性があるが、外力を加えると流動性を示すということである。

したがって、本発明の組成物は、この特性を利用し、注射器、ジェット噴射プリンターやバーコーター、スプレーコーターまたはその他の適当な器具・装置を用いて該組成物を印刷し、塗布し、押出し、または射出して所定の形状〔平面的（二次元的）な点や線、文字、パターン、図形等、および繊維状物や、立体的（三次元的）な成型物等〕を形成し、その後、その形状からイオン性液体を除去するという成形（成型）加工が可能となる。所定の形状からのイオン性液体の除去は、そのイオン性液体を溶解し得る溶媒（例えば、水、アルコール等）に接触する（例えば、その溶媒に浸漬して抽出除去したり、その溶媒で洗浄する）か、または、イオン性液体を吸収し得る吸収材（例えば、濾紙や濾布）に接触させることにより実施され、これによって、カーボンナノチューブから成る当該形状が保持される。かくして、本発明のゲル状組成物は、カーボンナノチューブを含有する新しいタイプの塗料、プリント材料、被膜材料、成形（成型）体材料、半導体や金属的特性を生かした電子デバイス材料、マイクロ医薬医療材料等として広範な用途が期待される。

## 実施例

本発明の特徴を更に具体的に説明するため、以下に実施例を示すが、本発明はこの実施例によって制限されるものではない。

### 実施例 1：ゲル状組成物の調製と用例

単層カーボンナノチューブ（HiPco：Carbon Nanotechnologies 社製、純度 95%以上）1 重量部とイオン性液体 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート（BMIBF<sub>4</sub>：第 1 図参照）200 重量部を自動乳鉢に加えて、室温で 15 分磨り潰したところ、黒色のペースト状物が得られた。このペーストを遠心分離（9,100g で 3 時間）したところ、カーボンナノチューブ（HiPco）を約 1 重量%含有するイオン性液体との黒色ゲル状組成物と透明なイオン性液体に分離された。



他のイオン性液体、すなわち、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム・テトラフルオロボレート ( $\text{EMI BF}_4$ )、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウム・テトラフルオロボレート ( $\text{HMI BF}_4$ )、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド ( $\text{BMIT f}_2\text{N}$ )、および1-  
5 ーブチル-3-メチルイミダゾリウム・ヘキサフルオロホスフェート ( $\text{BMIP F}_6$ ) (図1参照)を用いて同様にゲル状組成物を調製した。イオン性液体として  $\text{EMI BF}_4$  および  $\text{HMI BF}_4$  を用いた場合には、 $\text{BMIBF}_4$  の場合と同様にカーボンナノチューブ ( $\text{HiPco}$ ) を約1重量%含有するゲル状組成物が得られた。 $\text{BMIT f}_2\text{N}$  および  $\text{BMIP F}_6$  を使用した場合には、ゲルの形成は更に  
10 効率的に行なわれ、約0.5重量%のカーボンナノチューブ ( $\text{HiPco}$ ) でゲル状組成物を得ることができた。

これらのゲル状組成物を注射器に入れて糸状に押出すことができたので、ガラス板上に押出し描画した。その後、描画物に濾紙を当接したところ濾紙にイオン性液体が吸収され、黒色の描画物は安定に保持されていた。

#### 15 比較例：有機溶媒および他の炭素系材料の使用

比較のために、上述したようなイオン性液体の代わりに、汎用有機溶媒であるジクロロベンゼン、エタノール、N,N-ジメチルホルムアミド (DMF)、または、イオン性液体の前駆体に相当する1-メチルイミダゾールを用いてカーボン  
20 ナノチューブ ( $\text{HiPco}$ ) を実施例1と同様に自動乳鉢で高いせん断力下室温で2時間以上細分化したが、いずれもゲルは生成しなかった。

さらに、炭素系材料として、カーボンナノチューブ ( $\text{HiPco}$ ) の代わりに、グラファイト (1~2  $\mu\text{m}$ 、Aldrich 製)、活性炭または  $\text{C}_{60}$  (純度 99.9%、TCI 製) を用いて実施例1と同様に高いせん断力下に細分化処理を試みたが、ゲル形成はいずれも認められなかった。

#### 25 実施例2：ゲル状組成物の構造解析

(1) 電子顕微鏡観察と光学スペクトル測定：

実施例 1 で得られたゲル状組成物（イオン性液体：BMI BF<sub>4</sub>）を脱イオン水に分散させた場合のカーボンナノチューブ（HiPco）のTEM（透過型電子顕微鏡）像を第 2 図の a に示す。比較のために、エタノールで超音波処理したのみのゲル形成前のカーボンナノチューブ（HiPco）のTEM像を第 2 図の b に示す。せん断力下に細分化処理が行なわれてゲルが形成されると、カーボンナノチューブのからみ合いが減少してその束が細くなっていることが分かる。

また、このゲル状組成物を石英プレート間に挟んで測定した電子吸収スペクトルを第 3 図の a に示す。単層カーボンナノチューブ（HiPco）について報告されている電子スペクトル、すなわち、半導体性ナノチューブに由来する 730～1000nm および 1100～1700nm のスペクトル、ならびに金属性ナノチューブに由来する 540～680nm のスペクトルが認められる。さらに、当該ゲル組成物のラマンスペクトル（励起波長：488nm）を第 3 図の b に示す。よく知られたカーボンナノチューブ（HiPco）のラマンスペクトルが観察されている（1588cm<sup>-1</sup> および 201cm<sup>-1</sup>）。これらの結果から、せん断力下における細分化処理は、カーボンナノチューブの化学的変性を引き起こさず、物理的形狀変化をもたらすにすぎないことが理解される。

## （2）動的粘弾性測定：

カーボンナノチューブ（HiPco）15mg とイオン性液体（BMI BF<sub>4</sub>）2.0mL とを自動乳鉢に加えて室温で 1 時間磨り潰した後、遠心分離（9,100g×1 時間）に供して得られたゲル状組成物について動的粘弾性の測定を行なった。その結果を第 4 図に示す。

付与するひずみ（ $\gamma$ ）が小さいときに（ $\gamma=0.01, 0.1$ ）、 $G'$ （貯蔵弾性率）にプラトー領域が見られることから、このゲル状組成中に弾性網目構造が形成されているとともに、ひずみが大きくなると（ $\gamma=1.0$ ）、 $G'$  および  $G''$ （損失弾性率）が著しく低下して角振動数に応じて変化していることからゲルの破壊が生じることが理解される。第 4 図に示されるように、付与するひずみがかなり小さくても

( $\gamma < 1.0$ )、貯蔵弾性率  $G'$  が角振動数 ( $\omega$ ) に依存していることから、ゲルを構成する網目構造はカーボンナノチューブのからみ合いのような強いものではなく、比較的弱い物理的な相互作用に因るものであることが推測される。

(3) 熱分析およびX線回折測定：

- 5 実施例1で調製した0.5重量%のカーボンナノチューブ(H i P c o)を含有するゲル状組成物(イオン性液体: B M I T f<sub>2</sub>N)について示差走査熱量計(D S C)分析およびX線回折(X R D)測定を行なった。

D S C分析の結果を第5図のaに示す。 $-52^{\circ}\text{C}$ における発熱ピークと $-4^{\circ}\text{C}$ における吸熱ピークとの間の中間相について行なったX R D測定の結果を第5図の  
10 bに示す。これらのD S C分析およびX R D測定の結果は、低温に於いて多結晶構造を形成するイオン性液体B M I T f<sub>2</sub>Nのみについて行なったD S C分析およびX R D測定の結果(第6図のaおよびb)とは、全く異なっている。また、ここで用いたカーボンナノチューブがX線回折を示さないことは確認されている。したがって、第5図のbに示されるように単純なX R D回折パターンが得られる  
15 のは、イオン性液体が広い領域にわたって単一の様式で分子配列していることに因るものと考えられる。そして、第5図のbに示すdの値( $4.60\text{\AA}$ )は、結晶E M I P F<sub>6</sub>について報告されているイミダゾリウムイオンがイオン対を形成する場合の面間距離( $4.53\text{\AA}$ )にほぼ一致する。

これらの(2)および(3)の結果から、本発明のゲル状組成物におけるゲル  
20 の形成は、からみ合いの減少したカーボンナノチューブの表面に「カチオン- $\pi$ 」相互作用により結合したイオン性液体の分子がイオン結合を介して互いに配列してカーボンナノチューブどうしを結びつけることにより形成される三次元網目構造に因るものと推測される。

### 実施例 3

- 25 実施例1のカーボンナノチューブ(H i P c o)に代えて金属触媒残渣を20重量%含有する純度の低いカーボンナノチューブを用いる以外は実施例1と同一

条件でゲル状組成物の調製を行ったところ、カーボンナノチューブを約 2.5 重量%含有するイオン性液体との黒色ゲル状組成物を得た。

#### 実施例 4

- 5 実施例 1 のカーボンナノチューブ (H i P c o) に代えてレーザー法で製造されたグラファイトを 30 重量%含有する純度の低いカーボンナノチューブを用いる以外は実施例 1 と同一条件でゲル状組成物の調製を行ったところ、カーボンナノチューブを約 1.5 重量%含有するイオン性液体との黒色ゲル状組成物を得た。

#### 産業上の利用可能性

- 10 以上の記述から明らかなように、本発明に従えば、カーボンナノチューブをイオン性液体の存在下にせん断力を加えて細分化するという簡単な方法により、カーボンナノチューブとイオン性液体とから成るゲル状組成物が得られる。得られるゲル状組成物は、加工性に優れ、単に外力を加えた流動状態で印刷、塗布、押出または射出等の手段で所定の形状を形成した後、溶媒や吸収材でイオン性液体  
15 を除去するだけでよい。

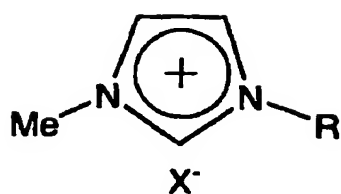
かくして、本発明のゲル状組成物は、カーボンナノチューブを含有する新しいタイプの塗料、プリント材料、被膜材料、成形（成型）体材料、半導体や金属的特性を生かした電子デバイス材料、マイクロ医薬医療材料等として広範な用途が期待される。

## 請求の範囲

1.    カーボンナノチューブとイオン性液体とから成ることを特徴とするゲル状組成物。
- 5    2.    カーボンナノチューブが単層カーボンナノチューブであることを特徴とする請求項 1 に記載のゲル状組成物。
3.    請求項 1 のカーボンナノチューブとイオン性液体とから成るゲル状組成物を製造する方法であって、イオン性液体の存在下にカーボンナノチューブをせん断力を加えて細分化する工程を含むことを特徴とする方法。
- 10   4.    前記細分化工程の生成物を遠心分離に供することを特徴とする請求項 3 に記載のゲル状組成物の製造方法。
5.    請求項 1 のカーボンナノチューブとイオン性液体とから成るゲル状組成物を加工する方法であって、当該ゲル状組成物に外力を加えた流動状態において、その組成物を印刷し、塗布し、押出し、または射出して、所定の形状を形成する
- 15   工程、および前記イオン性液体を溶解し得る溶媒または吸収し得る吸収材に、前記形状を接触させてイオン性液体を除去する工程を含むことを特徴とする方法。

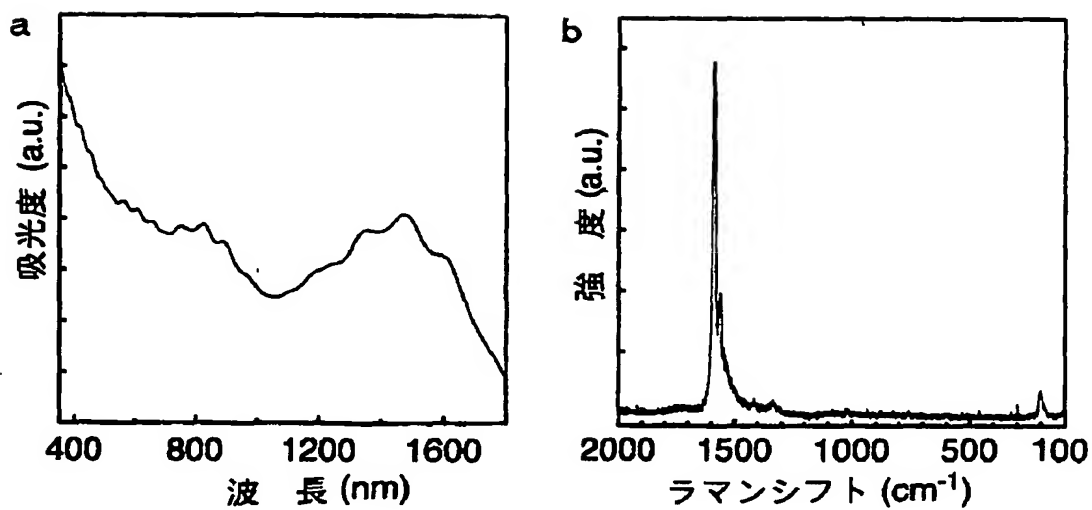
1/4

第1図



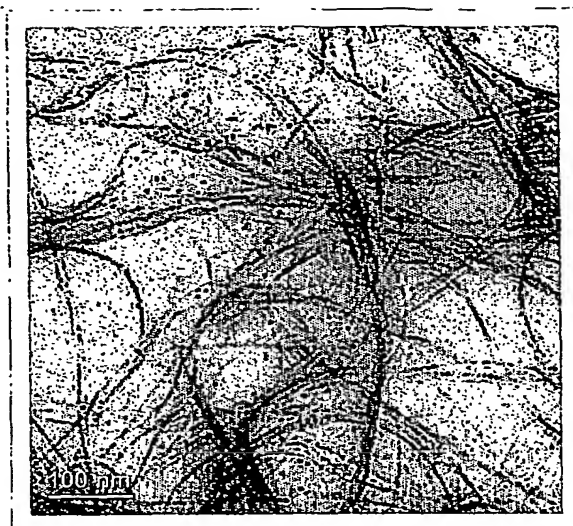
EMIBF<sub>4</sub> : R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X = BF<sub>4</sub>  
BMIBF<sub>4</sub> : R = *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, X = BF<sub>4</sub>  
HMIBF<sub>4</sub> : R = *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, X = BF<sub>4</sub>  
BMIPF<sub>6</sub> : R = *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, X = PF<sub>6</sub>  
BMITf<sub>2</sub>N : R = *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, X = (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N

第3図

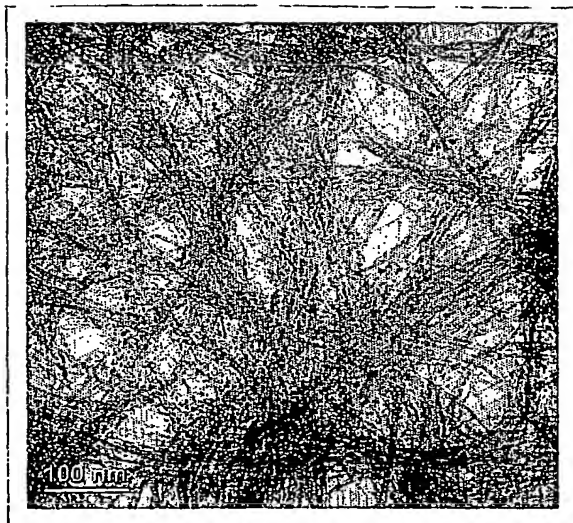


第2図

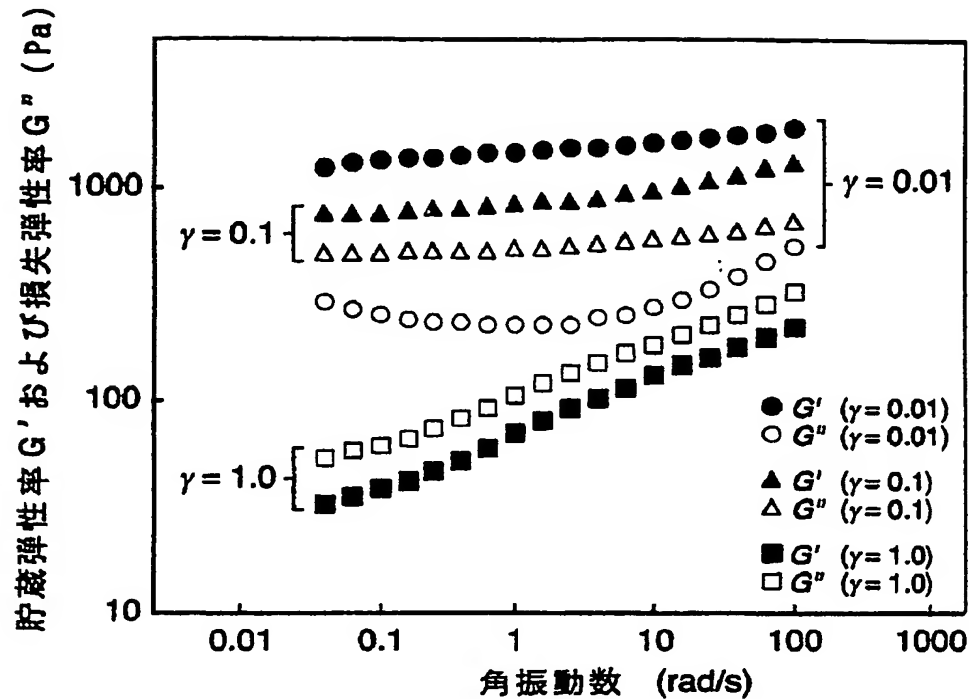
a



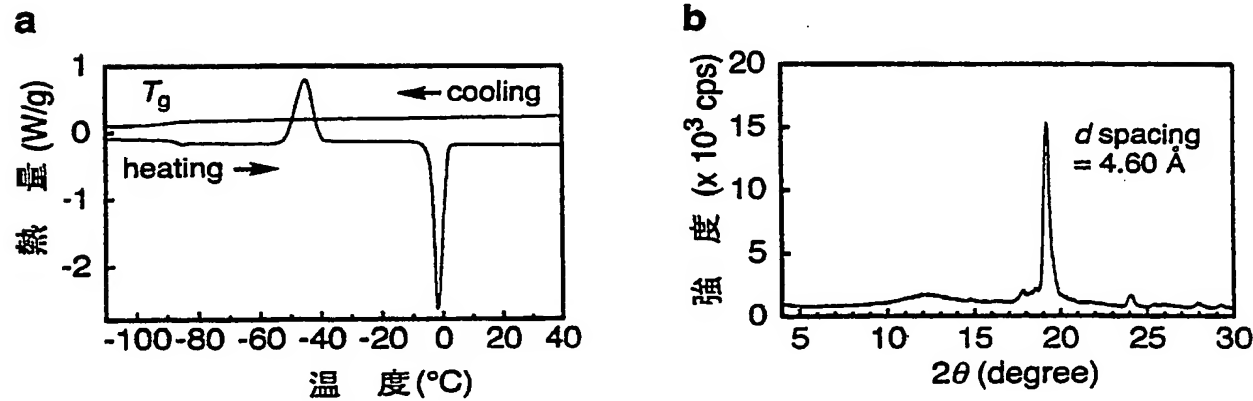
b



第 4 図



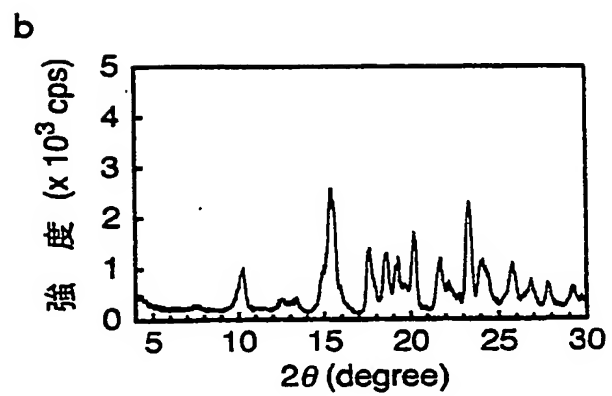
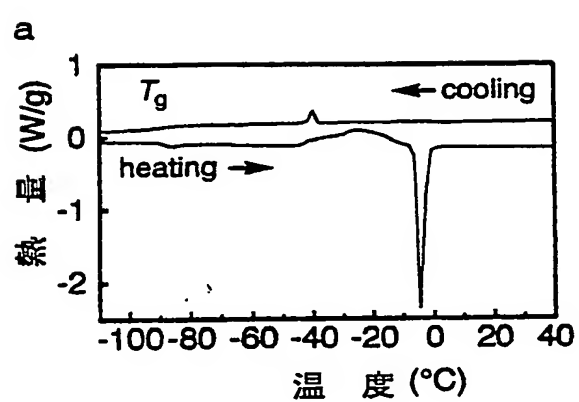
第 5 図





4/4

第6図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13162

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C01B31/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C01B31/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
JOIS, WEB OF SCIENCE, WPI/L, nanotube, gel, ionic liquid, molten salt

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JIAN CHEN et al., Solution properties of single-walled carbon nanotubes, SCIENCE, 1998, Vol.282, pages 95 to 98	1-5
A	EP 1054036 A1 (FINA RESEARCH S.A.), 22 November, 2000 (22.11.00), Full text & US 6331265 B1 & JP 2002-544356 A	1-5
P, X	Takanori FUKUSHIMA et al., Molecular ordering of organic molten salts triggered by single-walled carbon nanotubes, SCIENCE, 27 June, 2003 (27.06.03), Vol.300, pages 2072 to 2074	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
19 December, 2003 (19.12.03)

Date of mailing of the international search report  
20 January, 2004 (20.01.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C01B31/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C01B31/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS, WEB OF SCIENCE, WPI/L nanotube, gel, ionic liquid, molten salt

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JIAN CHEN, et al, Solution properties of single-walled carbon nanotubes, SCIENCE, 1998, Vol.282, p.95-98	1-5
A	EP 1054036 A1 (FINA RESEARCH S.A.) 2000.11.22, 全文, & US 6331265 B1, & JP 2002-544356 A	1-5
P X	TAKANORI FUKUSHIMA, et al, Molecular ordering of organic molten salts triggered by single-walled carbon nanotubes, SCIENCE, 27 JUNE 2003, Vol.300, p.2072-2074	1-5

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.12.03

国際調査報告の発送日

20.1.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

板谷 一弘



4G

3028

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**